

10/532893

DT01 Rec'd PCT/PTC 27 APR 2005

5/9/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012490477

WPI Acc No: 1999-296585/ 199925

XRAM Acc No: C99-087344

Crosslinkable rubber composition - comprises isobutylene rubber and an organic rubber

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 11100473 | A | 19990413 | JP 97264015 | A | 19970929 | 199925 B |
| JP 3583593 | B2 | 20041104 | JP 97264015 | A | 19970929 | 200472 |

Priority Applications (No Type Date): JP 97264015 A 19970929

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|-----|----|-------------|-----------------------------------|
| JP 11100473 | A | | 4 | C08L-023/22 | |
| JP 3583593 | B2 | | 7 | C08L-023/22 | Previous Publ. patent JP 11100473 |

Abstract (Basic): JP 11100473 A

A crosslinkable rubber composition (X) comprises (A) an isobutylene polymer, which contains at least one alkenyl group at a molecular terminal and has a number average molecular weight (Mn) of 3,000-50,000 and (B) an organic rubber, which is crosslinkable with (A).

Also claimed is a rubbery elastic body (Y) prepared by crosslinking (X).

ADVANTAGE - (X) and (Y) have a low modulus and good mechanical properties and durability.

Dwg.0/0

Title Terms: CROSSLINK; RUBBER; COMPOSITION; COMPRISE; ISOBUTYLENE; RUBBER; ORGANIC; RUBBER

Derwent Class: A18; A60

International Patent Class (Main): C08L-023/22

International Patent Class (Additional): C08J-003/24; C08L-021/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-G05; A07-A01; A07-A02A; A08-C01; A11-C02A

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; R00966 G0055 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D84 ; H0000; M9999 M2153-R; M9999 M2813; M9999 M2299; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999 S1581; P1150

002 018; ND04; B9999 B3930-R B3838 B3747; B9999 B3747-R; B9999 B5287 B5276; B9999 B4728 B4568; B9999 B4682 B4568; N9999 N6600; K9745-R; B9999 B4988-R B4977 B4740

003 018; B9999 B5094 B4977 B4740

004 018; D01 F48; R01725 D00 D09 S- 6A; A999 A157-R

005 018; A999 A146

<02>

001 018; R24073 D01 D02 D03 D12 D10 D51 D53 D59 D85 P0599 H0124 B5061; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999 S1581

002 018; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85; H0000; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999 S1581; P0328

003 018; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0000; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999 S1581; P0328

; P0339

004 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0022
H0011; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999 S1581;
P0328 ; P1741 ; P0351 ; P0362

005 018; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D69 D84 C1 7A;
H0000; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999 S1581;
P0328 ; P0340

006 018; P0088-R; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999
S1581

007 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12;
R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0033 H0011
; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999 S1581;
P0328 ; P1741 ; P0088 ; P0191

008 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;
R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83; H0022
H0011; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999 S1581;
P1150 ; P1285 ; P1296

009 018; G0817-R D01 D51 D54; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10
D51 D53 D58 D82; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53
D58 D83; H0033 H0011; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999
L2073; S9999 S1581; P1150

010 018; R00966 G0055 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D84
; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85; H0022
H0011; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073; S9999 S1581;
P1150 ; P0328 ; P0431

011 018; P1592-R F77 D01; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999
L2073; S9999 S1581

012 018; ND04; B9999 B3930-R B3838 B3747; B9999 B3747-R; B9999 B5287
B5276; B9999 B4728 B4568; B9999 B4682 B4568; N9999 N6600; K9745-R;
B9999 B4988-R B4977 B4740

013 018; D01 F48; R01725 D00 D09 S- 6A; A999 A157-R

014 018; A999 A146

<03>

001 018; P0000; A999 A157-R; A999 A782

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100473

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
|--------------------------|-------|--------------------|
| C 0 8 L 23/22 | | C 0 8 L 23/22 |
| C 0 8 J 3/24 | C E Q | C 0 8 J 3/24 C E Q |
| C 0 8 L 21/00 | | C 0 8 L 21/00 |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 4 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平9-264015 | (71)出願人 | 000000941 鎭淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 |
| (22)出願日 | 平成9年(1997)9月29日 | (72)発明者 | 坂口 雅史 加古川市加古川町溝之口2丁目109ジョネ ハイツ2-A |
| | | (72)発明者 | 山中 祥道 豊中市上新田1丁目25-H1006 |
| | | (72)発明者 | 常深 秀成 神戸市垂水区舞子台2丁目9-30-1220 |

(54)【発明の名称】 架橋可能なゴム組成物、及びその架橋ゴム

(57)【要約】 (修正有)

【課題】架橋ゴムを架橋して得られる架橋ゴム弾性体の機械特性を制御するにあたって、各種耐久性を低下させずに達成することを目的としたものである。特に、従来の熱加硫型有機ゴムにおいて困難である、モジュラスの低い架橋ゴムを得ることも目的の一つとしている。

【解決手段】分子鎖末端に少なくとも1個のアルケニル基を有する、数平均分子量3,000~50,000のイソプレン系重合体(A)を(A)と架橋可能な有機ゴム(B)に添加することにより、耐久性を低下させずに機械特性を調整し得る架橋可能なゴム組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子鎖末端に少なくとも1個のアルケニル基を含有する、数平均分子量3,000～50,000のイソブチレン系重合体(A)、前記(A)と架橋可能な有機ゴム(B)とからなる架橋可能なゴム組成物。

【請求項2】(A)成分及び(B)成分に共通する架橋剤を含有してなる請求項1記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項3】(A)成分のイソブチレン系重合体が、分子鎖末端のアルケニル基及び芳香環由来の芳香族性不飽和結合以外に、炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない請求項1及び2記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項4】(A)成分のイソブチレン系重合体中、イソブチレンに起因する繰返し単位の総量が80重量%以上である請求項1～3記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項5】(B)成分の有機ゴムが、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリクロロブレン、アクリルゴム、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体ゴム、エチレンプロピレン共重合体ゴム(EPM)、エチレンプロピレンジエン共重合体ゴム(EPDM)、ブチルゴム、ウレタンゴムおよびそれらの混合物からなる群から選ばれてなる請求項1～4記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項6】(B)成分の有機ゴムが、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(スチレン-ブタジエン)またはそれらの混合体である請求項1～4記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項7】(B)成分の有機ゴムが、エチレンプロピレン共重合体ゴム(EPM)、エチレンプロピレンジエン共重合体ゴム(EPDM)、ブチルゴム、アクリルゴム、またはそれらの混合体である請求項1～4記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項8】(C)成分の架橋剤が硫黄、サルファードナー、低イオウ高加硫促進剤、キノイド、レジンからなる群から選ばれてなる請求項1～6記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項9】請求項1～7記載の架橋可能なゴム組成物を架橋して得られるゴム弾性体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は架橋ゴム組成物に関する。さらに詳しくは、架橋可能な有機ゴムの特性が改善された架橋ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より種々の熱加硫性有機エラストマーが、広範囲の工業用途等に利用されている。また、各適用用途に合わせるために、多数のエラストマー組成物が開発されてきた。熱加硫性有機エラストマーの架橋は、分子中の炭素-炭素不飽和結合を高温下、硫黄等の架橋剤を用いて進行させることができる。

【0003】有機エラストマーの架橋に寄与する炭素-炭素不飽和結合は、一般的に、ジエン系モノマーとの共重合あるいはジエン系モノマーの単独重合により導入される。この場合は、該炭素-炭素不飽和結合は通常主鎖中あるいはペンダントとして存在するため、有機エラストマーの分子量を大きくした場合でも、得られる架橋ゴムの架橋点間分子量は大きくならない。

【0004】熱加硫性有機エラストマーの機械特性の改善にあたっては、特開平9-100354公報にみられるように、両末端にビニル基を有する熱硬化性芳香族系樹脂を配合し、該有機エラストマーと架橋反応させ、モジュラスを調整する手法が提案されている。しかし、熱硬化性芳香族系樹脂としてはアラミド、イミド、ポリエステル系樹脂が使用されており、このため耐薬品性に劣るといった問題が懸念される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐久性等の特性を低下させることなく、架橋可能な有機ゴムの特性を改善することにある。また、本発明のさらなる目的は、従来の熱加硫性有機ゴム組成物では得ることが困難であった、モジュラスの低い架橋ゴムを得ることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、分子鎖末端に少なくとも1個のアルケニル基を有する、数平均分子量3,000～50,000のイソブチレン系重合体(A)と、(A)と架橋可能な有機ゴム(B)よりなる架橋可能なゴム組成物に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に使用される(A)成分は、分子鎖末端に少なくとも1個のアルケニル基を有する、数平均分子量3,000～50,000のイソブチレン系重合体である。ここで、イソブチレン系重合体とは、該アルケニル基を除く主鎖骨格の主成分がイソブチレンの繰返し単位からなることを意味する。すなわち、本発明のイソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは20%(重量%、以下同様)以下の範囲で含有してもよい。

【0008】イソブチレンと共重合性を有する単量体成分としては、例えば炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-t-ブトキシス

チレン、p-ヘキセニルオキシシチレン、p-アリロキシシチレン、p-ヒドロキシシチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0009】また、本発明中(A)成分として用いるイソブチレン系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソブレンのようなポリエン等の、重合後二重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは20%以下の範囲で含有させてもよいが、耐久性に優れた架橋ゴムを得る場合は、ポリエン等の添加量は多すぎないことが好ましい。さらに、本発明の目的の一つである耐久性に優れた架橋ゴムを得るためには、前記架橋に必要なアルケニル基の他には、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しないことが好ましい。

【0010】また、本発明のアルケニル基とは、架橋反応に対して活性のある炭素-炭素二重結合を含む基であれば特に制限されるものではないが、具体例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基を挙げることができる。本発明においては、(A)成分は、1分子中にアルケニル基を1~10個有していることが望ましい。さらに、本発明においては、(A)成分の架橋点間分子量を大きくするために、(A)成分のアルケニル基は分子末端に存在することが好ましい。(A)成分の架橋点間分子量を大きくすると、硬化物のモジュラスを低下させることが可能となる。

【0011】また、本発明の(A)成分の製造方法としては、特開平3-152164号公報や特開平7-304909号公報に開示されているような、水酸基などの官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させて重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するためには、アルケニルフェニルエーテルとのフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシラン等との置換反応を行う方法、種々のフェノール類とのフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入反応をおこなう方法などが挙げられる。さらに米国特許第4316973号、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているように単量体の重合時

に不飽和基を導入することも可能である。

【0012】本発明に使用される(B)成分の有機ゴムとしては、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリクロロブレン、アクリルゴム、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体ゴム、エチレンプロピレン共重合体ゴム(EPDM)、エチレンプロピレンジエン共重合体ゴム(E PDM)、エピクロロヒドリンゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、エチレン-アクリルゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンおよびそれらの混合物等を挙げることができる。

【0013】本発明の(B)成分としては、特に天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリクロロブレン、アクリルゴム、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体ゴム、エチレンプロピレン共重合体ゴム(EPDM)、エチレンプロピレンジエン共重合体ゴム(E PDM)、エチレン-アクリルゴムおよびそれらの混合物は、(A)成分との相溶性が良好であるので好ましい。また、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、エチレンプロピレン共重合体ゴム(EPDM)、エチレンプロピレンジエン共重合体ゴム(E PDM)、ブチルゴム、アクリルゴム、またはそれらの混合体は、

(A)成分との相溶性が特に良好なため、さらに好ましい。但し、ここに例示したもの以外の有機ゴムであっても、相溶化剤を使用することにより相溶性を改善することが可能である。

【0014】本発明における(A)成分のイソブチレン系重合体と(B)成分の有機ゴムとの混合比率は、通常、重量比で3:97~70:30であり、好ましくは5:95~50:50の範囲である。(A)成分が3重量%未満だと、その添加効果はみられない。また、

(A)成分が70重量%を越えると加工性が低下するとともに、機械強度に支障をきたす場合がある。

【0015】本発明に使用される(C)成分は、通常、ブチルゴムに使用できる加硫剤であれば特に制限なく使用できる。(C)成分として具体的には、硫黄、サルファードナー、低イオウ高加硫促進剤、キノイド、レジンを挙げることができる。一方、ゴムの加硫剤として一般的に使用される有機過酸化物は、ポリイソブチレン鎖の解重合を引き起こす可能性があるため、本発明の

(C)成分として有機過酸化物を使用するのが好ましくない場合もある。

【0016】本発明の架橋可能なゴム組成物には、必要に応じて増量剤や補強充填剤、加工助剤を配合することができる。増量剤や補強充填剤としては、例えばヒュームドシリカ、湿式シリカ、石英微粉末、カーボンブラック、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、亜鉛華、ガラス繊維等が挙げられるが、これらに制限されるものでは

ない。

【0017】加工助剤としては、例えば金属酸化物、アミン類、脂肪酸とその誘導体が挙げられる。また、本発明の架橋可能なゴム組成物は、通常、80～200℃で数分間～数時間の加熱することにより架橋させることができる。また、80～200℃で数分間の一次加硫に続いて、80～200℃で数時間の二次加硫をおこなうことを特徴とする2段階での加硫をおこなうことも実用的である。

【0018】このようにして得られる、本発明の架橋可能なゴム組成物を架橋したゴム弾性体は、優れた耐熱性、耐候性、耐薬品性、低気体透過性、低透湿性、高振動吸収性等を有し、かつ機械強度にも優れていることから、ホース、防振材、ベルト、カップリング材、ロー

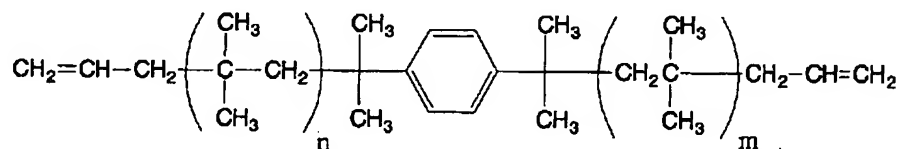
ル、靴底などの成形材料として好適に使用することができる。

【0019】

【実施例】本発明の効果を確認するために、有機ゴムとしてそれぞれポリブタジエンゴム、ポリ（スチレンーブタジエン）ゴム、アクリルゴム〔日本合成ゴム（株）製、AR101〕、エチレンープロピレンゴム〔日本合成ゴム（株）製、EP43〕、ニトリルゴム〔日本合成ゴム（株）製、N230S〕を使用し、下記に構造を示す本発明（A）成分である化合物A（数平均分子量10,600、分子量分布1.2、末端オレフィン官能基数1.9）の添加効果を確認した。

【0020】

【化1】



化合物A

【0021】具体的には、上記各種有機ゴム、化合物Aを順次、ゴムミキサー内に投入、混練し、均一状態になった時点で、さらに加硫剤などを加え、混練し、排出した。これをプレス加硫（100kgf/cm²、170℃で30分加熱）することによりシート状架橋ゴムを得た。このシートをJIS 3号ダンベル型に打ち抜き、引張試験を実施した。

【0022】その結果、化合物Aの添加量に伴い、モジュラスが変化することを確認した。その添加効果は有機ゴムの架橋点間分子量と、化合物Aの分子量に応じて異なっている。すなわち、有機ゴムの架橋点間分子量>化合物Aの分子量の場合には高モジュラスに、有機ゴムの架橋点間分子量<化合物Aの分子量の場合には低モジュラスになっている。また、これらの架橋ゴム弾性体において、化合物Aの添加による耐候性、耐熱性等の耐久性

の低下はみられなかった。

【0023】上記の結果より、本発明の組成物は、アルケニル基を導入したイソプレン系重合体単体の分子量及びその添加量により得られる架橋ゴムの機械特性を、耐久性を低下させずに所望の特性に制御できることが明らかになった。

【0024】

【発明の効果】本発明の架橋可能なゴム組成物においては、該（A）成分である分子鎖末端にアルケニル基を有するイソプレン系重合体を添加することにより、

（B）成分である有機ゴムの耐久性を低下させずに、機械特性、特にモジュラスを調整することが可能である。このような架橋ゴム弾性体は、従来の熱加硫型有機ゴムにおいて困難であった低モジュラス化を可能にし、得られる架橋ゴム弾性体は工業的価値が極めて大きい。